

## **ПРЕССОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ РАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ**

Physical-mechanical and thermophysical parameters of pressured composite materials on the base of thermal exfoliated graphite with inorganic binders and different filling has been studied.

Композиционные материалы (КМ) на основе графита, в том числе и термически расщепленного графита (ТРГ), используются для решения различных технических задач [1-3]. Так, например, пропитка графитовых изделий фосфатами металлов существенно повышает температуру и срок эксплуатации [2]. Однако особенности формирования таких материалов, в частности, на основе ТРГ, состав композитов и его влияние на физико-механические и теплофизические параметры изучены недостаточно. Ранее нами на примере полиамида [4] было показано, что органические связующие существенно влияют на свойства КМ.

В связи со сказанным целью данной работы являлось определение физико-механических и теплофизических параметров прессованных КМ на основе ТРГ с неорганическими связующими в различных условиях термообработки с контролем потери массы, изменений геометрических характеристик (толщины, диаметра) и плотности модельных образцов.

Для изготовления КМ использовали ТРГ, полученный в динамическом режиме при температурах 850-950 °С [5], алюмофосфатные связующие (АФС) и алюмохромфосфатные связующие (АХФС) [6] с добавлением неорганических наполнителей. В качестве наполнителей были выбраны оксиды алюминия марки «ч», магнезия и железистая оксидная марка «чда».

Пресс-порошки получали обработкой ТРГ водными растворами АФС или АХФС определенной концентрации с последующим контролируемым их высушиванием (удалением воды) при 100 °С до постоянного веса, введением наполнителей до и после сушки смеси ТРГ со связующими и их прессованием в глухой матрице. Исследуемые образцы представляли собой диски диаметром 15 или 28,6 мм различной толщины в соответствии с требованиями к размерам ячеек измерительных приборов. Состав модельных образцов композитов, таким образом, характеризовался соотношением ТРГ, связующего и наполнителя, а их модельные образцы - плотностью и геометрическими размерами, а влияние ТТО - изменением их массы ( $\Delta m$ , %) и толщины ( $\Delta h$ , %).

Физико-механические параметры образцов (сжимаемость  $e_c$ , восстанавливаемость  $e_v$  и давление разрушения  $P_{разр}$  при осевой нагрузке) определяли по методике, описанной в [7].

Теплопроводность  $X$  образцов при комнатной температуре измеряли прибором ИТЭМ-1, а температурную зависимость теплопроводности - в режиме монотонного нагрева в интервале 50-400 °С - ИТ-λ-400.

Экспериментальные результаты по исследованию модельных образцов ТРГ и КМ на его основе представлены в табл. 1-3.

Характеристика параметров ТРГ и КМ и их изменения при различных температурах термической обработки (ТТО) в течение 2,5 ч содержатся в табл. 1.

Образцы получали следующим образом:

1, 2 - прессованием исходного порошка ТРГ без введения связующих и наполнителей;

3-10 - прессованием порошков ТРГ с введением 10 % фосфатных связующих после их высушивания до постоянного веса при 100 °С как без наполнителей (образцы 3, 4), так и с их добавлением после высушивания смеси ТРГ-фосфат (образцы 5-10);

11-18 - прессованием высушенной до постоянного веса при 100 °С смеси всех трех компонентов (ТРГ, связующих и наполнителей).

Поведение исследованных образцов при различных ТТО характеризуется следующими особенностями.

Потеря массы образцами 1 и 2 исходного ТРГ во всей области исследованных температур незначительная (около 1 %), а увеличение их толщины наблюдается только при ТТО 300 °С (около 5 %) и достигает 9 % при 400 °С.

При введении в ТРГ фосфатного связующего (образцы 3, 4) потеря массы и толщина образцов существенно увеличиваются с ТТО 100 °С, а их толщина особенно резко - до 31 % - возрастает при ТТО 300 °С (образец 3).

Добавление наполнителей различной природы к высушенной смеси ТРГ - связующее с последующим их прессованием приводит при исследованных значениях ТТО к еще большему увеличению толщины образцов при сохранении на прежнем уровне изменений их массы (образцы 5-10).

Очевидно, что эти эффекты напрямую связаны с дегидратацией фосфатных связующих при температурах 100-340 °С [8]. Добавка наполнителей в этом случае приводит к тому, что расширение образцов увеличивается.

Для образцов всех трех компонентов, полученных прессованием высушенной смеси, наблюдаются следующие характерные особенности. В случае использования в качестве наполнителя MgO потеря массы образцов при ТТО 100 °С составляет 0,15-0,25 %, а толщина практически не изменяется, что отличает их от всех других образцов КМ со связующими и наполнителями (образцы 3-10) и сближает с образцами исходного ТРГ (образцы 1, 2). При более высоких значениях ТТО потеря массы и толщина этих образцов увеличиваются, однако они намного ниже аналогичных параметров для других исследованных образцов КМ.

Такой же эффект оказывают на свойства образцов КМ окислы железа и алюминия, использованные в качестве наполнителей (образцы 15-18), однако их влияние существенно меньше.

Воздействие условий и порядка смешивания компонентов и высушивания смесей на исследуемые параметры модельных образцов КМ, как показывает анализ полученных результатов, определяется процессами дегидратации фосфатных связующих, которые протекают на поверхности графитовой матрицы не только за счет удаления кристаллизационной воды, но и самих молекул воды, образующихся при нейтрализации кислотных остатков. Последняя реакция наиболее эффективно протекает с участием окиси магния, обладающей ярко выраженными основными свойствами. Согласно [8] фосфаты магния могут использоваться в качестве связующих, хотя для их получения необходимо соблюдать ряд экспериментальных условий.

Ранее нами показано, что расширение прессованных образцов ТРГ при термообработке связано с выделением воздуха из закрытых пор [9], образующихся на стадии прессования, и протекает в интервале 280-380 °С (см. данные для образцов 1, 2 и 11-14 при ТТО 300-400 °С). В данной работе этот эффект расширения проявляется при ТТО 400 °С (см. образцы 1, 2 и 11-14).

Из табл. 1 видно также, что исходная плотность образцов заметного влияния на изменение названных параметров не оказывает, а ее уменьшение по мере увеличения ТТО и изменения других экспериментальных факторов связано с изменением массы и толщины образцов.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие физико-механические параметры графитовой матрицы прессованных образцов ТРГ и КМ, а также их плотность при различных осевых нагрузках. Видно, что введение связующего, наполнителей различной природы при разных значениях ТТО не приводит к существенным изменениям сжимаемости и восстанавливаемости образцов графитовой матрицы, значения которых колеблются в пределах 18-25 % и 25-35 % соответственно.

Механическая прочность исследованных образцов при этом увеличивается на 15-17 % при введении в ТРГ связующих и на 27 % при введении наполнителей. Причем наибольший ее рост достигается, когда в качестве наполнителя используется MgO. Влияние ТТО при этом не сказывается.

Плотность КМ при осевой нагрузке 500 кгс/см<sup>2</sup> более увеличивается на 10-15 % с сохранением упругих свойств (восстанавливаемости), характерных для ТРГ.

Таблица 1

Характеристика параметров исследованных образцов ТРГ и КМ при их термообработке

№	Образец	Связующее	Наполнитель	Содержание наполнителя, %	Исходные параметры образцов			Изменение параметров образцов при термообработке											
					m, г	h, мм	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	100 °С		200 °С		300 °С		400 °С					
								$-\Delta m$ , %	$+\Delta h$ , %	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$-\Delta m$ , %	$+\Delta h$ , %	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$-\Delta m$ , %	$+\Delta h$ , %	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	$-\Delta m$ , %	$+\Delta h$ , %	
1	ТРГ	—	—	—	0,822	4,60	1,01	0,05	0	1,01	0,10	0	1,01	0,30	5,7	0,90	0,4	8,7	0,82
2	ТРГ	—	—	—	1,455	4,20	1,96	0,08	0	1,96	0,15	0	1,96	0,20	4,8	1,82	0,3	9,9	1,70
3	ТРГ	АХФС	—	—	0,989	3,20	1,68	0,80	4,7	1,60	1,90	9,4	1,51	2,25	31,3	1,25	—	—	—
4	ТРГ	АХФС	—	—	2,092	2,00	1,60	1,00	5,0	1,54	2,10	10,0	1,45	—	—	—	—	—	—
5	КМ	АХФС	—	5	2,100	2,35	1,53	1,30	15,0	1,40	2,10	17,0	1,36	—	—	—	—	—	—
6	КМ	АХФС	MgO	10	2,202	2,25	1,52	1,10	14,1	1,36	2,30	15,5	1,30	—	—	—	—	—	—
7	КМ	АХФС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2,091	2,10	1,55	1,15	16,7	1,31	2,10	19,0	1,28	—	—	—	—	—	—
8	КМ	АХФС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2,182	2,25	1,51	1,10	15,3	1,32	2,00	17,5	1,28	—	—	—	—	—	—
9	КМ	АХФС	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2,100	2,15	1,51	1,20	16,0	1,31	2,20	18,5	1,25	—	—	—	—	—	—
10	КМ	АХФС	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2,167	2,15	1,57	1,30	14,0	1,36	2,30	16,5	1,32	—	—	—	—	—	—
11	КМ	АХФС	MgO	10	0,797	5,10	0,88	0,20	0	0,87	2,00	1,60	0,86	2,40	5,2	0,83	3,6	9,8	0,76
12	КМ	АХФС	MgO	10	1,628	4,20	1,66	0,18	0	1,65	2,30	1,00	1,62	3,40	5,2	1,57	3,6	9,3	1,47
13	КМ	АФС	MgO	10	0,698	3,65	1,11	0,25	0	1,05	2,20	1,35	1,02	3,60	5,4	0,95	4,2	10,5	0,94
14	КМ	АФС	MgO	10	1,390	4,55	1,70	0,15	0	1,70	2,25	1,10	1,65	3,60	3,3	1,57	4,4	10,0	1,50
15	КМ	АХФС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0,619	2,25	1,50	1,60	4,4	1,42	2,75	13,5	1,29	3,15	48,9	0,97	—	—	—
16	КМ	АХФС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,497	4,80	1,60	1,45	6,3	1,56	1,75	15,5	1,42	2,20	43,8	1,15	—	—	—
17	КМ	АХФС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2,234	7,10	1,71	0,60	4,9	1,63	1,75	11,3	1,51	2,20	30,3	1,28	—	—	—
18	КМ	АХФС	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	2,345	7,80	1,64	0,60	5,2	1,55	1,55	13,5	1,42	1,95	42,2	1,13	—	—	—

Примечание. Содержание связующего – 10 %.

Таблица 2

## Физико-механические параметры прессованных образцов ТРГ (1, 2) и КМ (3–14)\*

№	Наполнитель	Содержание наполнителя, %	$\rho_{\text{иск}}$ , г/см <sup>3</sup>	ТТО, °С	$\epsilon_c$ , %	$\epsilon_a$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> при $P=500$ кгс/см <sup>2</sup>	$\rho_{\text{max}}$ , г/см <sup>3</sup>	$P_{\text{разр}}$ , кгс/см <sup>2</sup>
1	—	—	1,63	Комнатная	20,0	26,1	—	—	640
2	—	—	1,60	Комнатная	18,6	29,1	—	—	680
3	—	—	1,48	100	25,0	31,0	1,70	1,85	770
4	—	—	1,60	200	19,0	35,0	1,75	1,90	780
5	MgO	5	1,45	100	20,0	29,0	1,55	1,70	900
6	MgO	10	1,50	100	18,0	30,0	1,65	1,70	950
7	MgO	10	1,52	200	21,0	27,3	1,65	1,70	910
8	MgO	10	1,51	500	19,0	23,0	1,65	1,70	920
9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1,48	100	20,0	30,0	1,60	1,70	850
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,46	100	18,0	36,2	1,55	1,70	840
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,51	200	25,0	26,0	1,70	1,75	850
12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,63	300	28,0	34,0	1,70	1,80	800
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1,53	100	24,0	25,0	1,70	1,80	860
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1,57	200	21,2	25,1	1,70	1,85	840

Примечание. \* Связующее – 10 % АХФС. Величина нагрузки – 500 кгс/см<sup>2</sup>,  $\rho_{\text{max}}$  – плотность при нагрузке, близкой  $P_{\text{разр}}$ .

Таблица 3

## Значения коэффициентов теплопроводности для ТРГ и КМ

№	Образец	Связующее	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\lambda$ , Вт/(м·К) при термообработке				
				При комнатной температуре	100 °С	200 °С	300 °С	400 °С
1	ТРГ	—	1,01	3,95	—	4,20	4,05	3,90
2	ТРГ	—	1,96	4,30	—	4,30	4,10	4,10
3	КМ	АФС	1,10	3,45	3,2	3,95	3,50	3,20
4	КМ	АФС	1,70	3,60	3,7	3,90	3,65	3,40
5	КМ	АХФС	0,88	1,10	—	1,15	1,20	1,20
6	КМ	АХФС	1,66	2,30	—	2,60	2,70	2,60

Примечание. Содержание связки – 10 %, наполнитель – 10 % MgO.

Данные табл. 3 показывают, что коэффициент теплопроводности для образцов ТРГ, измеренный при комнатной температуре, составляет 4,0–4,3 Вт/(м·К) и имеет тенденцию к понижению с уменьшением плотности и повышением ТТО до 400 °С.

Величины коэффициентов теплопроводности КМ с АФС в качестве связующего близки к их значениям для ТРГ. А введение в ТРГ АХФС понижает величины  $\lambda$ , причем и в этом случае с уменьшением плотности и увеличением ТТО удельная теплопроводность становится меньше.

Измерение температурной зависимости теплопроводности для ТРГ и КМ на его основе с указанными связующим и наполнителями показало, что во всех случаях  $\lambda$  монотонно понижается и находится в пределах значений, приведенных в табл. 3.

На основании изложенного можно сделать ряд выводов.

1. Введение в графитовую матрицу неорганических (фосфатных) связующих и наполнителей основного характера увеличивает механическую прочность прессованных КМ при осевой нагрузке.

2. Фосфатные связующие резко увеличивают степень расширения КМ при нагревании, что определяется процессом дегидратации связующих.

3. Введение в КМ наполнителей основного характера (MgO) на стадии подготовки пресс-порошков снижает их расширение при термообработке до величин, характерных для образцов из исходного ТРГ. Добавки инертных наполнителей влияют на данный параметр КМ в меньшей степени.

4. Полученные экспериментальные данные указывают также на то, что количество вводимых неорганических связующих в графитовую матрицу ограничивается необходимостью сохранения ее физико-механических свойств в отличие от обычно используемых клеевых композиций с подобными связующими, содержание которых существенно выше и не лимитируется. По этой же причине

использование композитов на основе ТРГ для практических целей имеет определенные ограничения.

5. Для определения оптимальных соотношений ТРГ, связующего и наполнителя при практическом использовании изученных КМ в качестве уплотнителей в различных режимах эксплуатации (давление, температура, среда) необходимо провести дополнительные исследования.

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук, доценту К.Н. Лапко за представленные образцы фосфатных связующих и рекомендации по их использованию.

1. Васильев Ю.Н., Емельянова В.М. // Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 2. С. 201.
2. Васильев Ю.Н., Емельянова В.М., Лавров А.В., Чудинова Н.Н. // Там же. 1973. Т. 9. № 8. С. 1452.
3. Мацуй Л.Ю., Цареградская Т.Л., Вовченко Л.Л. и др. // Перспектив, материалы. 2002. № 4. С. 79.
4. Курневич Г.И., Садова Т.А., Богинский Л.С., Божко Д.И. // Вестн. Белорус. ун-та. 2003. Сер. 2. С. 7.
5. Курневич Г.И., Говако Е.М., Иванов В.И. и др. Патент РБ 4998 (2002).
6. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М., 1976. С. 47.
7. Гост 24038-90 (СТ СЭВ 1221-78). Материалы асбестополимерные листовые уплотнительные. Метод определения сжимаемости и восстанавливаемости. М., 1990.
8. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л., 1986. С. 75, 77, 78.
9. Тишина Е.А., Курневич Г.И. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. Вып. 5. С. 864.

Поступила в редакцию 13.04.04.

**Геннадий Иванович Курневич** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии твердого тела НИИФХП БГУ.

**Татьяна Антоновна Садова** - младший научный сотрудник лаборатории физической химии твердого тела НИИФХП БГУ.